C-N-F-Verbindungen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Manfred Giese
aus Breslau

Referent:
Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff

Korreferent:
Privatdozent Dr. phil. Walter Voß

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1934

Druck: Hans Gue, Braunschweig, Rebenstraße 29
1935

C-N-F-Verbindungen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Manfred Giese
aus Breslau

Referent:
Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff

Korreferent:
Privatdozent Dr. phil. Walter Voß

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1934

Druck: Hans Gue, Braunschweig, Rebenstraße 29
1935

*44438

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es ist mir ein freudiges Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.phil.et Dr.-Ing- e.h. O. R u f f

für sein allzeit reges und förderndes Interesse an meinen Arbeiten, sowie für sein persönliches Wohlwollen an dieser Stelle meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Vorversuche, größtenteils im Rahmen der Diplomarbeit.

1) Anlagerung von N an vorgegebene C-F=Bindungen 1

2) Anlagerung von F an vorgegebene C-N=Bindungen 1

B. Die Fluorierung des AgCN. 4

1) Apparatur, Reaktionsgemisch, Arbeitsweise 5

2) Fraktionierung der Reaktionsprodukte, Dichten 6

3) Isolierung, Kennzeichnung und Analyse der Fraktionen, Eigenschaften und Konstanten 9

a] des CF_4 (Angabe der Analysenmethode) 9

b] des Blauen Gases 10

c] des C_2F_6-CF_3NF_2= Gemisches 13

d] des $C_2N_2F_6$ 16

e] des $C_2N_2F_8$ 18

f] der Öle 20

4) Fluorierung des AgCN mit O_2=freiem F_2 21

5) Untersuchung des Rückstandes, seine Kennzeichnung, seine Verwendbarkeit für die Problemstellung 22

C. Theoretische Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus, und die Konstitution der Reaktionsprodukte 23

D. Zusammenfassung und Aussicht 24

E. Anhang; Zahlenbelege für Analysen und Dampfdrucke 25

*

A. 1)

Die ersten Schritte, C-N-F = Verbindungen darzustellen, wurden in der Richtung vorgenommen, daß N in Form der NH_2 = Gruppe in Substanzen, die bereits C-F = Bindungen enthielten, einzuführen versucht wurde. Die Cl-F = Substitutionsprodukte des CH_4, vor allem das CF_3Cl, wurden dazu herangezogen, und es wurde mit den verschiedensten Mitteln versucht, den zweifellos vorhandenen Haftfestigkeitsunterschied zwischen dem Cl= und den F=Atomen am C=Atom auszunutzen, um unter Beibehaltung der 3 F=Atome das Cl=Atom abzuspalten und durch die NH_2=Gruppe zu ersetzen. Diese Amidierung wurde versucht mit Metallammoniakaten in festem Zustand wie auch im Schmelzfluß, mit gasförmigem NH_3 auf thermischem Wege, bei Drucken bis 50 atm., unter elektrischer Anregung, mit flüssigem NH_3, mit sämtlichen erreichbaren Metallamiden, teils geschmolzen, teils in flüssigem NH_3, unter partieller Reduktion durch Metalle in flüssigem NH_3. Daß zwischen dem Chlor= und den Fluor=Atomen ein Unterschied in der Haftfestigkeit am C=Atom besteht, wurde zwar erwiesen, insofern, als Zn und Mg in flüssigem NH_3 das CF_3Cl zum CF_3H umsetzten, das eigentliche Ziel, ein CF_3NH_2 und ein daraus darstellbares CF_3NF_2, wurde nicht erreicht.

NH_3 reagierte in keiner Form. Die am meisten Aussicht auf Erfolg bietenden Metallamide reagierten entweder garnicht, wie Schwermetall= und Erdalkaliamide, oder das CF_3Cl=Molekül wurde, wie von allen Alkalimetallamiden restlos zerschlagen unter Bildung von Cl', F' und CN'. Versuche im CF_3Cl=Molekül durch Ersatz des Cl=Atoms durch ein J=Atom den Haftfestigkeitsunterschied zwischen den Halogenliganden am C=Atom zu steigern, scheiterten; ebensowenig ließ sich das H=Atom im CF_3H durch ein J=Atom ersetzen.

Ein informierender Versuch am CF_2Cl_2 ergab bei der Amidierung mittels $AlCl_3$-NH_3 als Reaktionsprodukt C_2F_4; der Versuch wurde nicht wiederholt und das Ergebnis bedarf der Sicherstellung.

2)

Nachdem sich die Möglichkeit, an vorhandene C-F= Bindungen N=haltige Gruppen anzubauen als undurch-

führbar erwiesen hatte, wurde der entgegengesetzte Weg, die Anlagerung von F an vorgegebene C-N=Bindungen eingeschlagen, der sich als durchaus gangbar und sogar fruchtbar erwies.

Den ersten Versuch in dieser Arbeitsrichtung bildete der direkte Umsatz von $(CN)_2$ mit F_2. Moissan[1] schrieb, F_2 brenne im $(CN)_2$ mit weißer Flamme ohne C=Abscheidung. In einem Rundkolben mit Hahn, der $(CN)_2$ bei p=380 mm enthielt, wurde F_2 einströmen gelassen, bis der Gesamtdruck 760 mm betrug. Es fand während des Einströmens keine Einwirkung statt, das Gemisch blieb stundenlang unverändert. Als eine kleine Stelle des Kolbens ganz schwach erwärmt wurde, explodierte die Mischung äußerst brisant unter starker Rußentwicklung. Obwohl bei anderer Versuchsanordnung diese Reaktion sicher in ruhigen Bahnen verlaufen und zu dem erstrebten Ziele führen würde, wurde eine nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt, und es wurden Versuche vorgenommen, feste Substanzen, die C-N=Bindungen enthielten, zu fluorieren.

Die einfachste Substanz, die der Problemstellung entspräche, wäre das CNF. Bis zum Jahre 1931 fehlte es in der homologen Reihe der Halogencyane, nur Moissan[2] äußerte einige Vermutungen, ohne aber auf positive Ergebnisse gestützt zu sein. 1931[3] erschien eine Arbeit über das CNF. Es sollte nun meine Aufgabe sein, auf Grund der dort gemachten Angaben das CNF darzustellen, die angegebenen Eigenschaften und Konstanten sicherzustellen und durch Anlagerung von F_2 an die mehrfachen Bindungen im CNF=Molekül zu dem schon vom CF_3Cl aus erstrebten CF_3NF_2 zu gelangen. Schon bei der Darstellung des CNF ergaben sich viele Unstimmigkeiten zu der zitierten Arbeit. Der Verfasser stellte das CNF aus CNJ und AgF her, indem er beide Salze im Mörser innig verrieb, die Mischung in ein Bombenrohr aus Glas füllte, dieses abschmolz und längere Zeit auf 220° erhitzte. Nach dem Einkühlen in flüssiger Luft wurde das Rohr geöffnet und aus einem Kältebade von -70° sollte reines CNF mit der Dichte 44,7 entweichen. Von mir in gleicher Wei-

1) Moissan, Das Fluor, Dt. Ausg. 1900, S. 137.
2) " " " " " " S. 224.
3) V. E Cosslett, Z. f. anorg. Chem. 201, S. 76.

se angestellte Versuche ergaben, daß das Glasrohr erheblich angeätzt war, die Gase Dichten von 60 - 70 zeigten, erhebliche Mengen von SiF_4 und CO_2 enthielten und von 3%iger NaOH=Lösung restlos absorbiert wurden, wobei sich in der Lauge NH_4^+, F' und CO_2 fand. Auch der Rohrrückstand enthielt reichlich NH_4^+. Nach dem Verfasser soll das CNF indifferent gegen Wasser sein. Nun ist die Anwesenheit von NH_3 und CO_2 nur durch Hydrolyse des primär entstandenen CNF zu deuten. Das auf dem bisher üblichen Wege des Eindampfens einer Lösung von Ag_2CO_3 in wässriger HF dargestellte AgF enthält immer Feuchtigkeit, die eine Hydrolyse des CNF unter Bildung von CO_2, NH_3, und HF bewirkt, wobei NH_3 und HF sich zu NH_4F vereinigen und die Anwesenheit von NH_4^+ im Rohrrückstand erklären. Da das AgF des Verfassers wohl auch nicht absolut trocken gewesen ist, so dürfte das beschriebene CNF gewisse Mengen CO_2 enthalten haben, zumal der Verfasser eine Totalanalyse für unnötig, aber die Gasdichte, die sich von der des CO_2 nur um 1 Einheit unterscheidet zur Kennzeichnung der neuen Verbindung für ausreichend erachtete.

Diese bei Beginn der vorliegenden Arbeit gewonnene Auffassung wurde zur sicheren Erkenntnis, als im Verlauf der Arbeit eine neue Darstellungsmethode für völlig reines AgF (aus AgF_2)[1] gefunden und dieses in einem abschließenden Versuch bei Beendigung der Arbeit zum Umsatz mit CNJ benutzt wurde. Das reine trockene AgF reagierte bereits in der Kälte langsam mit CNJ, bei 100° war die Reaktion beendet, das erhaltene Gas war, im Gegensatz zu dem CNF von Cosslett, größtenteils schmelzbar, es enthielt etwa SiF_4. Dieses Gas wurde mit Wasser gewaschen, wobei das SiF_4 zerstört wurde. Nach dem Waschen und Trocknen des Gases war sein Charakter völlig geändert, es war ohne Überdruck unschmelzbar, zeigte die Dichte des CO_2, wurde von Lauge restlos aufgenommen und erwies sich bei Untersuchung der Waschlauge als CO_2. Das erste Waschwasser enthielt NH_4F. NH_3 wurde quantitativ bestimmt und entsprach einem Gehalt von 65% CNF im Ausgangsgas. Obwohl diese Tatsachen noch weiterer Untersuchung und Sicherstellung bedürfen, kann gesagt

1) Ruff und Giese, Z.f.anorg.Chem. 219 II S.143.

werden, daß das CNF im Gegensatz zu der zitierten Arbeit ein schmelzbares Gas ist, das durch H_2O sehr leicht hydrolysiert wird, nach:

$$CNF + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + HF.$$

Die soeben geschilderten Tatsachen waren also vorausgenommene Ergebnisse, die erst in den letzten Arbeitstagen gewonnen wurden. Ohne diese Kenntnisse wurden damals weiterhin informierende Versuche über die Fluorierung fester Cyanide mit elementarem F_2 unternommen.

Fein gepulvertes $Hg(CN)_2$ wurde mit F_2 behandelt. Nachdem die Reaktion an einer Stelle durch gelindes Anwärmen in Gang gebracht war, lief sie stetig mit ruhig roter Flamme durch die ganze Schicht des Salzes durch. Die gasförmigen Reaktionsprodukte bestanden aus CF_4 und N_2, etwas CO_2 und $(CN)_2$, die festen aus sehr reinem HgF_2. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, womit nicht gesagt sein soll, daß bei gemildertem Reaktionsverlauf und milderen Fluorierungsbedingungen nicht völlig andere Produkte auftreten könnten. Weit bedeutungsvoller für die Erreichung des gesteckten Zieles verlief

B. Die Fluorierung des AgCN.

Reines AgCN reagierte mit F_2 sofort in der Kälte. Die Wärmetönung war so stark, daß das AgCN schmolz, worauf heftige Detonationen erfolgten, die das Quarz = Reaktionsrohr und die angehängten Glasfallen zertrümmerten. Durch Verdünnen mit der mehrfachen Menge gepulverten CaF_2 konnte die Reaktion soweit gemäßigt werden, daß nur noch ein Knistern und Knakken, sowie eine außerordentlich hohe Wärmetönung zu spüren waren. Die gasförmigen Reaktionsprodukte hatten kondensiert ein grünblaues Aussehen. Schon bei äußerlicher Betrachtung war festzustellen, daß eine Vielzahl von Substanzen vorlag. Die in flüssiger Luft steckende Falle zeigte ein sehr buntes Bild; einzelne Stoffe, gelb gefärbt, hatten sich schon im obersten, nur vom Dampf gekühlten Teil angesetzt, andere, tiefblau mit weißen Bestandteilen, saßen ringförmig in Höhe des Luftspiegels, während sich am Boden der Falle grüne, in flüssiger Luft flüssige Substanz befand. Diese außerordentlich interessanten Vorgänge und Substanzen bei der Fluorierung des AgCN, die al-

lein schon durch das äußere Farbenspiel zum näheren Eindringen in die Materie reizten, sollten also den Hauptteil der vorliegenden Arbeit bilden. Da man in völliger Unkenntnis der auftretenden Stoffe und bei der augenfälligen Unterschiedlichkeit der Siedepunkte die physikalische Trennung durch Fraktionieren als das gegebene heranziehen mußte, war zunächst die Darstellung größerer Substanzmengen nötig, was an sich bei einem zuverlässig laufenden F_2=Apparat und der leichten Zugänglichkeit der zu fluorierenden Substanz keine Schwierigkeiten machte.

1)

Als Reaktionsgefäß dienten ca. 20 cm lange und 4 cm breite Kupfertürme mit aufgeschliffenem Deckel und Schraubzwingen, die ein tiefgehendes Einleitungsrohr und ein oben am Deckel befindliches Ableitungsrohr trugen. Da die Reaktion mit enormer Wärmetönung vor sich geht, müssen die Türme dauernd in kaltem Wasser oder in Kältemischung stehen und infolgedessen absolut dichte Schliffdeckel haben. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in 60 mm weiten Glasfallen in flüssiger Luft abgefangen. Die angegebene Weite ist nötig, um ein Verstopfen durch die hochsiedenden Produkte, die sich ganz oben ansetzen, zu vermeiden. Da die Gase in heißem Zustande Glas angreifen, ist die Verwendung von Quarzfallen ratsamer, um die Vielzahl von Verbindungen nicht noch um das SiF_4 zu bereichern, wie es hier zuerst geschah.

Das Reaktionsgemisch bestand bei der ersten Darstellung größerer Mengen aus 1 Teil AgCN und 2 Teilen gepulvertem CaF_2. Im Laufe der Darstellung wurden dann Versuche gemacht, wie sich die Zusammensetzung der Gase bei stärkerer Verdünnung und intensiverer Kühlung ändert. Ohne jedoch diese Zusammenhänge bis jetzt quantitativ erfaßt zu haben, steht fest, daß stärkere Verdünnung mit CaF_2 und intensivere Kühlung den mengenmäßigen Anteil der höhersiedenden Produkte, im folgenden „Öle" genannt, steigert, während geringerer CaF_2=Zusatz und heißeres Arbeiten überwiegend tiefersiedende Verbindungen entstehen lassen. Ob man das F_2 direkt aus dem F_2=Apparat verwendet, oder es erst kondensiert und dann mit N_2 aus

seiner Falle durch die Türme treibt, ist prinzipiell belanglos. Die Reaktionsprodukte enthielten stets noch etwas überschüssiges F_2 und im Gemisch kondensierten N_2, der auch dann vorhanden war, wenn das F_2 direkt aus dem F_2-Apparat entnommen wurde, der also der Reaktion entstammte. Beide Gase wurden vor Verarbeitung der Reaktionsprodukte zunächst mit der Wasserstrahlpumpe, dann mit der Kohlepumpe restlos abgesaugt. In tagelangem Fluorieren wurden so bis gegen 50 ccm flüssige Rohgase dargestellt.

2)

Den zeitraubendsten und schwierigsten Teil der Arbeit bildete die Trennung des Gasgemischs. Vor der eigentlichen Fraktionierung wurden die Gase durch Absaugen aus einem Kältebade von -60° erst einmal roh in 2 Teile zerlegt; das bei dieser Temperatur übergehende wurde als „Gase" gesammelt, das im Bade zurückbleibende als „Öle". Die Gase behielten auch bei mehrfachem Überdestillieren von einer Pulpe zur anderen ihr im flüssigen Zustand tief blaugrünes Aussehen, die Öle sahen grüngelb aus und zeigten bei Zimmertemperatur knapp 760 mm Dampfdruck, sodaß sie ohne Kühlung in Glas gesammelt und aufgehoben wurden. Es zeigte sich indessen, daß im Laufe der Zeit ein merklicher Angriff auf die Glaswand ausgeübt wurde. Zur Fraktionierung dienten die im hiesigen Institut üblichen Quarzkolonnen verschiedener Größe, von 40 bis zu 5 ccm Fassungsvermögen des Kolbens. Der Kolben sowie die an seinem Boden angebrachte Heizwicklung waren von einem Vakuummantel umgeben, während die Kugeln der Kolonne mit dem in ihrer Mitte bis zum Kolbenboden herabreichenden Thermoelement = Schutzrohr vom Petroläther des Bades umspült wurden, so daß also der Petroläther nicht mit der Heizung in Berührung kam und nur durch die Kondensationswärme der in den gekühlten Kugeln kondensierten und als Flüssigkeit wieder zurücklaufenden Gase langsam erwärmt wurde. Das ganze steckte in einem Dewarbecher mit Sichtstreifen, der eine gute Beobachtung des Siedens im geheizten Kolben und des Zurücklaufens in den gekühlten Kugeln ermöglichte. Wenn bei p=760 mm fraktioniert wurde, konnten also nur diejenigen Gase die Kolonne verlassen, deren Siedepunkt tiefer lag

als die Temperatur des Petroläther bades. Der Druck wurde beim Fraktionieren immer konstant gehalten, was durch höheres oder tieferes Eintauchen der Kondensationspulpe in flüssiger Luft leicht zu erreichen war, wenn das flüssige Luft=Gefäß mit einer Zahnradstange um Bruchteile von 1 mm gehoben oder gesenkt werden konnte. Während der Fraktionierung wurden alle 30 sec. die Temperaturen der siedenden Flüssigkeit abgelesen und in einer Temperatur/Zeit=Kurve aufgenommen. Mit der beschriebenen Anordnung wurden recht brauchbare Siedekurven mit ausgesprochenen Haltepunkten aufgenommen.

Die erste große Fraktionierung mit etwa 25 ccm Substanz ergab zwanglos und aus der Siedekurve offensichtlich 4 Fraktionen, die sich schon rein äußerlich erheblich unterschieden. Fraktion 1 hatte einen Siedepunkt von ca. -120°, war ganz blaßblau gefärbt und in flüssiger Luft flüssig, sie machte den Eindruck von CF_4 oder NF_3, Gase, deren Existenz ohne weiteres möglich gewesen wäre. Fraktion 2 siedete bei ca. -80°, war flüssig tiefblau, wie konzentrierte $CuSO_4$=Lösung, enthielt aber viel weiße Bestandteile. Fraktion 3 siedete bei ca. -40°, war grün gefärbt und erschien einheitlich, während Fraktion 4 erst sehr hoch, bei ca. -5°, siedete und ebenfalls grün aussah. In der Kolonne befand sich dann noch ein Rest von ca. 1 ccm, der gelb gefärbt, zu den gesammelten Ölen gegeben wurde.

Um zunächst einmal einen ersten Einblick über die Art und Beschaffenheit der Verbindungen zu erhalten, wurden nun Serien=Dichtebestimmungen der einzelnen Fraktionen vorgenommen. Ein eigens für diesen Zweck gebauter Dichtekolben von fast ½ Ltr. Inhalt gestattete mit wenigen Bestimmungen jede Fraktion ganz zu erfassen und so einen Eindruck von der Einheitlichkeit zu bekommen. Es wurde so vorgegangen, daß die Pulpe mit dem flüssigen Gas an der Zimmerluft sich selbst überlassen wurde und langsam zuerst die flüchtigsten Anteile in den Dichtekolben hinein vergasten. Hatte der Druck 760 mm erreicht, wurde der Hahn der Pulpe geschlossen und das Gas bis zur nächsten Bestimmung eingekühlt. Das wurde solange bei allen Fraktionen durchgeführt, bis von jeder Fraktion min-

destens 3 bis 4 Dichtebestimmungen vorlagen. Da bei der Größe des Kolbens die Auswaagen jedesmal 2 bis 3g betrugen, war dieser Weg nicht so umständlich, wie es zuerst erscheinen mag, während man einen guten Einblick in die Verhältnisse gewinnt. Die Ergebnisse waren überraschend. Fraktion 1 lieferte Dichten von 82 bis 86 und schien überhaupt recht einheitlich, die leichte Blaufärbung kam wohl von einem kleinen, dem Partialdruck der blauen Substanz entsprechenden Anteil zu, der bei weiterer Fraktionierung von Fraktion 1 für sich allein ohne Schwierigkeiten zu beseitigen war. Die Dichten von Fraktion 1 deuteten also mehr auf CF_4 als auf NF_3 hin. Die durch ihre auffallende Färbung am stärksten interessierende zweite Fraktion lieferte nacheinander Dichten von 84, 82, 77, 92, 97. Obwohl diese Zahlen von denen der Fraktion 1 nicht allzuweit abwichen, kam eine Gleichartigkeit beider bei einer Siedepunktsdifferenz von 40° überhaupt nicht in Betracht, zumal jede Fraktion einen ausgesprochenen, scharfen Haltepunkt in der Siedekurve gezeigt hatte. Außerordentlich bemerkenswert war, daß die blaue Fraktion auch in der Gasphase blau war. Jedenfalls lag hier ein konstant siedendes Gemisch von vielleicht 3 Substanzen vor. Die Zahlen der grünen 3. Fraktion schnellten erheblich in die Höhe und lagen steigend bei 145 bis 168. Die grüne Farbe legte die Vermutung einer Mischfarbe von blau und gelb nahe, was sich später bestätigte. Fraktion 3 war mengenmäßig am stärksten vertreten. Fraktion 4, auch grün gefärbt, mengenmäßig ca. 1/3 von Fraktion 3 zeigte Gasdichten von 192 und 198. Da diese Molgewichte erstaunlich und vorläufig wenig erklärlich waren, war es von Interesse, wenigstens in Stichproben diejenigen der Öle zu ermitteln, die noch höher liegen mußten. Gefunden wurden Werte bis 380 ! Die eben geschilderte Großfraktionierung wurde noch mehrfach vorgenommen, um dann jede der 4 Fraktionen für sich fraktionieren zu können. Deren Vor= und Nachläufe wurden zu den entsprechenden Hauptfraktionen gegeben, die dann wieder für sich fraktioniert wurden, sodaß sich schematisch ein wahrer Stammbaum aufzeichnen ließe. Auf diese Weise schälten sich dann 4 Hauptäste heraus, deren genaues Studium nun in Angriff genommen wurde.

3) a]

Fraktion 1 hatte im Laufe der intensiven Reinfraktionierung ihre blaue Farbe verloren und erweckte nun immer mehr den Anschein von CF_4. Das Gas war in flüssiger Luft halbfest, ließ sich mit 2n NaOH = Lösung unverändert waschen und zeigte nach dem Trocknen die mehrfach aufgetretene Dichte von 87,7. Obwohl schon keine Zweifel mehr bestanden, wurde zur völligen Sicherheit eine Totalanalyse über Na gemacht. Da diese Art von Analyse im Laufe der Arbeit bei allen Gasen angewandt wurde, sei sie kurz geschildert:

Das gut gesäuberte und im Hochvakuum entgaste Na befindet sich in einem Nickelschiffchen in einem Quarzrohr. An beiden Enden des Rohres werden 2 Dichtekolben mit Hahn bekannten Volumens (ca. 200 ccm) angekittet, außerdem ist das Rohr durch ein T=Stück mit dem Spiralmanometer und der Pumpe verbunden. Das Volumen des Quarzrohres + Schiffchen + Na + Rohrleitungen muß genau bekannt sein. In einem der Dichtekolben befindet sich die Einwaage an Gas. Ist das Na auf Rotglut gebracht, wird der Hahn zur Pumpe und zum Manometer geschlossen und der Hahn des Substanzkolbens langsam geöffnet. Ist die erste Reaktion abgeklungen, wird der Hahn des zweiten hochevakuierten Dichtekolbens geöffnet, die Reaktion geht weiter. Nun wird der zweite Kolben mit flüssiger Luft gekühlt, sodann der erste, während der zweite mit warmem Wasser vorsichtig erwärmt wird. Nach ca. 10maligem Hin= und Herziehen ist das Gas meistens restlos verbrannt. Nach dem Abkühlen des Na=Rohres wird der Hahn zum Manometer geöffnet und der Druck abgelesen, darauf werden die Hähne der Dichtekolben geschlossen und diese zur Dichtebestimmung des Restgases gewogen. Aus den Dichten, dem bekannten Volumen des Na=Rohres und der beiden Dichtekolben, sowie dem Druck, kann auf unverbranntes Gas zurückgerechnet und die Menge des Restgases bestimmt werden. Das Na=Rohr wird mit Alkohol und dann mit Wasser aufgenommen, und quantitativ ausgespült. Bei C=haltigen Verbindungen wird durch einen Goochtiegel vom C filtriert, der nach dem Trocknen bei 110° gewogen und dann verglüht wird. Der Glühverlust des Tiegels er-

gibt den C. Die Lösung enthält bei C-N-F=Verbindungen NaF und NaCN. CN' wird alkalisch nach Liebig[1] titriert, F' als CaF_2 bestimmt. Die F=Bestimmung ist absolut genau, C= und N=Bestimmungen weniger, da beide analytisch nicht erfaßbare Verbindungen eingehen können. Man findet auf diese Weise C und N immer etwas zu klein, jedoch ist die Methode für informierende Analysen völlig ausreichend. Für die endgültige Analyse von reinen Gasen muß N gesondert bestimmt werden und zwar nach Dumas. Das in einer Glasfalle mit 2 Hähnen eingewogene Gas wird von luftfreiem CO_2 in das CuO-Cu=Verbrennungsrohr übergespült und am Ende des Rohres wird in üblicher Weise N_2 im Azotometer aufgefangen. Mit diesen beiden Methoden wurden also F und N genau bestimmt, während die C=Werte stets etwas zu niedrig ausfielen, was bei der genauen Bestimmung der beiden anderen Bestandteile keine Rolle spielt. Die Totalanalyse des Gases der Fraktion 1 mit der Dichte 87,7 ergab, daß das Gas restlos verbrannt war, also keinen N enthielt. Die F=Analyse sowie die C=Werte lieferten die Bestätigung, daß Fraktion 1 aus CF_4 bestand. Fraktion 2 erforderte wegen der in ihr enthaltenen außerordentlich merkwürdigen blauen Substanz das stärkste Interesse; ebensogroß aber, wie der Reiz dieses „Blaue Gas" kennen zu lernen, waren die Mühen und Schwierigkeiten bei seiner Isolierung. Alles blaue war in Fraktion 2 gesammelt worden. Die grünen Fraktionen 3 und 4 hatten sich beim Reinfraktionieren als gelb erwiesen; daß Fraktion 2 nicht einheitlich Blaues Gas war, wurde beim Einfrieren oder Auftauen leicht ersichtlich, wobei immer weiße ungeschmolzene Anteile im flüssigen blauen herumschwammen. Daß aber, um es gleich vorwegzunehmen, trotz des konstanten Siedepunktes neben dem Blauen Gas noch 5 andere, teilweise sehr triviale, Gase darin enthalten waren, ließ sich nicht vorraussehen und beleuchtet die Schwierigkeiten der Reindarstellung des Blauen Gases. Der Gedanke durch ausschließliche Fraktionierung aus Kolonnen zum Ziel zu kommen, erwies sich als aussichtslos; wohl waren Vor= und Nachläufe immer heller blau und enthielten mehr weiße Anteile als der Hauptlauf,

1) Treadwell: Analytische Chemie II, S.538.

aber eine Reindarstellung war so nicht möglich, da die Siedepunkte zu nahe beieinander lagen. Daß wenigstens eine Anreicherung auf der einen, eine Verarmung auf der anderen Seite zu erreichen war, bedeutete bereits einen Erfolg. Durch chemische Reaktionen in kleinem Maßstabe, Waschen mit H_2O und NaOH=Lösung wurde festgestellt, daß das Gasgemisch SiF_4 und CO_2 enthielt, und daß das Blaue Gas gegen Lauge nur kurze Zeit beständig war. Das SiF_4 stammte aus dem CaF_2, das zum Verdünnen des AgCN verwendet wurde und aus der Glasfalle hinter dem Reaktionsturm, für die Entstehung des CO_2 ist der O_2=Gehalt des F_2 verantwortlich zu machen. Ein kleiner Versuch, mit Natronkalk das CO_2 abzufangen, ergab, daß das Blaue Gas auch verschwunden war. Eine Fraktionierung über A=Kohle zeigte, dass das Blaue Gas auch davon schon zerstört wurde. Die Gase, die farblos den Natronkalk und die A=Kohle verlassen hatten, wurden mit Lauge gewaschen und es erwies sich, daß nur CO_2 und SiF_4 vernichtet wurden, die Waschlauge enthielt in keiner Form N. Informierende Versuche mit weißen Gasen lieferten den Beweis, daß auch nach der Entfernung von SiF_4 und CO_2 noch mindestens 2 Anteile vorlagen, ein niedrigmolekularer (M.G.=ca.50) und ein höhermolekularer (M.G.=ca.120). Chemisch war also auf Grund der bisherigen Erkenntnisse eine Trennung des Blauen Gases von seinen weißen Begleitern nicht möglich. Eine Beobachtung jedoch änderte mit einem Schlage die Sachlage und ließ eine Trennung möglich erscheinen, wenn auch mühselig und langsam. Das Blaue Gas äußert trotz der gleichliegenden Siedepunkte eine Besonderheit vor seinen Begleitern: es schmilzt, bevor es den geringsten Dampfdruck entwickelt, wohingegen CO_2 und SiF_4 bis 760 mm überhaupt nicht schmelzen und die anderen Bestandteile bei ihrem Schmelzpunkt schon ca. 200 mm Dampfdruck haben. Dieser Unterschied ließ sich zur Trennung heranziehen. Überläßt man das feste Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst in einer Pulpe, während eine andere Pulpe eingekühlt in flüssiger Luft und infolgedessen der Druck in der Apparatur nie höher als 10 mm ist, so schmilzt das Blaue Gas zunächst, zieht dann durch die ganze, bei diesem Druck immer

feste Masse nach unten und vergast an dem warmen Pulpenboden und wird in der 2. Pulpe kondensiert, während die weißen Anteile am Pulpenboden und den Innenflächen natürlich zunächst auch vergasen und übergehen, dann aber wie eine Röhre nur auf der kleinen Fläche des Pulpenbodens stehen bleiben. Die schlechte Wärmeleitung zwischen dem festen Gas und dem Glas, sowie die isolierende Schicht des verdampfenden Gases ermöglichen also die Trennung, die freilich erst durch Kombination von eigentlicher Fraktionierung mit der Absaugmethode vollständig wird. Daß dieses Verfahren Dutzende von Malen wiederholt werden mußte und bei immer geringer werdendem Gehalt an weißer Substanz immer schwieriger wurde, ist erklärlich. Die Verhältnisse gestalteten sich nun so, daß das Blaue Gas von Mal zu Mal tiefer blau, mengenmäßig aber immer weniger wurde. Die Hauptmenge der ganzen 2. Fraktion war jedenfalls weiß und anfangs durch die intensive Färbkraft des Blauen Gases nur angefärbt worden. Das allmählich immer reiner werdende Blaue Gas zeigte flüssig eine schöne tiefdunkelblaue Farbe, während es gasförmig bei den der Trennung parallel laufenden Dichtebestimmungen in 5 cm tiefer Schicht himmelblau aussah. Bei den fortlaufenden Kontroll-Dichtebestimmungen ergab es sich, daß die erhaltenen Werte, je nachdem, ob niedrig= oder hochmolekulare weiße Substanz im Gemisch vorlag, auf ein Molgewicht von 100 von oben oder unten her zustrebten. Als schließlich reines Gas vorlag, aus dem durch keine Operation mehr weiße Anteile zu entfernen waren, ergaben 2 Dichtebestimmungen die Werte 99,6 und 101,2. Mengenmäßig lagen die Dinge so, daß aus 15 ccm flüssigen Gases der Fraktion 2 ca. 1 ccm reines Blaues Gas gewonnen wurde, das aber flüssig in dickerer Schicht fast schwarzblau aussah. Auf die Gesamtmenge an Rohgas bezogen, beträgt der Gehalt an Blauem Gase, über den man sich wegen der intensiven Färbung sehr getäuscht hatte, ca. 2% !

Das wichtigste war nun die Ermittlung seiner Zusammensetzung. Die Färbung ließ einen Nitrosokörper erwarten, für den bei dem vorgegebenen Molgewicht von 100 nur die Formulierung CF_3-N=O (M.G.=99) in

Betracht kam, was die Analyse, die wie vorher beschrieben ausgeführt wurde, bestätigte. Das Unglück wollte es, daß bei der 1. Analyse das Quarzrohr vom Na durchgefressen wurde, so daß von der kostbaren Substanz nochmals 300 mg zur Analyse verwendet werden mußten. Diese Analyse gelang vollauf und bestätigte die Formel: $CF_3-N=O$!

Das Gas verbrannte mit blauer Flamme, C= und F= Bestimmung stimmten gut, der N_2 wurde viel zu niedrig gefunden. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß sich am Na $NaNO_3$ gebildet hatte, was qualitativ deutlich nachweisbar war, quantitativ aber nicht mehr erfaßt werden konnte, da die Hauptmenge der Analysenlösung zur F=Bestimmung verbraucht worden war. Da für Anschauungszwecke ein kleiner Kolben mit $CF_3-N=O$ aufgehoben wurde, stand für eine gesonderte N=Bestimmung nichts mehr zur Verfügung. Ein Versuch in kleinem Ausmaß sollte noch über die Beständigkeit gegen H_2O und Lauge Auskunft geben. Es wurde ein Nachlauf mit der Dichte 106 angewandt. In einen kleinen Kolben mit Gas wurde H_2O zugesaugt, nach 1 1/2 Stunden ist das Gas noch himmelblau, in gleicher Menge zugesaugte 4nNaOH=Lösung bewirkte in den ersten Minuten auch nichts, nach einiger Zeit ist die blaue Farbe verschwunden, das Gasvolumen aber nicht wesentlich verändert. Nach dem Trocknen zeigte das Gas die Dichte 104,9. Die Lauge enthielt schwach NO_3', wenig F', kein NH_3, kein CN', kein CO_2. Zu weiteren Untersuchungen war die Menge zu klein, sodaß der Versuch nur als solcher und ohne Erklärungen angegeben werden kann. Vorläufig ist über das $CF_3-N=O$ bekannt:
Siedepunkt: ca. -80°; Schmelzpunkt: ca. -150°. Chemisch ist es ziemlich labil, Natronkalk, A=Kohle, 2n NaOH=Lösung zerstören es, gegen H_2O scheint es beständig, gegen Glas ist es indifferent.

c]

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf die vom CF_3NO getrennten weißen Anteile der Fraktion 2. Um zunächst vom SiF_4 und CO_2 zu trennen, wurde die Gesamtmenge mit Lauge gewaschen. Die Waschlösung wurde quantitativ untersucht: N_2 war in keiner Form nachweisbar, jedoch enthielt die Lösung neben CO_2

wesentlich mehr F_2, als dem gefundenen SiO_2 für SiF_4 entsprach. Vielleicht liegt der Gedanke an COF_2 nahe. Nach dem Trocknen wurden die Gase wieder fraktioniert und es zeigte sich, daß nach Entfernung der 3 Gase das bis dahin konstant siedende Gemisch sich trennen ließ. Durch mehrfaches Fraktionieren und durch Zusammengeben von Vor= und Nachläufen entsprechender Fraktionen und erneutes Fraktionieren konnte die Gesamtmenge in 2 deutlich verschiedene Anteile zerlegt werden, der eine zeigte Dichten von 67 bis 81, der andere wesentlich einheitlichere solche von 124 bis 128.

Da über die Zusammensetzung des 1. Gases nicht der geringste Anhaltspunkt bestand, mußte zur Totalanalyse gegriffen werden. Es wurde ein Gas mit der Dichte 70 in bekannter Weise über Na verbrannt. Das Ergebnis war insofern bemerkenswert, als das Gas zu fast 40% aus N_2 bestand und nur wenig C enthielt. Die F-Analyse wurde nicht ausgeführt, da der Verdacht bestand, es könne sich um N_2O mit einem gewissen Prozentsatz des höhermolekularen Gases handeln. Der Verdacht wurde zur Gewissheit, als sich bei einem Reduktionsversuch mit Zn=Staub+H_2O in einem geschütteltem Dichtekolben nach einer Stunde in flüssiger Luft unkondensierbares Gas, also N_2 gebildet hatte, die Dichte des kondensierbaren von 70 auf 80 gestiegen und 20 ccm von 140 verschwunden waren. Fraktion 2 enthielt also beträchtliche Mengen N_2O. Die ganze Menge des Gases mit den Dichten 70 bis 80 wurde also in großen Rundkolben mit Zn=Staub + H_2O geschüttelt, nach einigen Tagen vom gebildeten N_2 getrennt, getrocknet und dem Molgewicht nach bestimmt. Es ergab sich mehrmals der gleiche Wert: 128.

Was war nun die Substanz mit den Dichten 124 bis 128 ? Nach erneuter Fraktionierung und Beseitigung kleiner Mengen von N_2O zeigte die Gesamtmenge den Wert 128. Das Gas erschien völlig einheitlich, für das erstrebte CF_3NF_2 war die Dichte zu hoch, Verunreinigungen mit Fraktion 3 kamen nicht in Betracht wegen des häufigen und sorgsamen Fraktionierens. Eine letzte Fraktionierung bei Unterdruck, 380 mm, machte allerdings die Überzeugung von der Einheitlichkeit wanken; der Vorlauf fiel auf 126, der Mittellauf blieb bei 128 und der Nachlauf stieg auf 130.

Wieder wurde zur Totalanalyse gegriffen. Sie ergab kein eindeutiges Bild: Der F=Gehalt betrug 79,2 %. CF_3NF_2 hat 78,4 % F_2 . Auf CF_3NF_2 paßte das Molgewicht nicht, und auch der C=Wert gab 1,4 Atome C pro Mol. Also mußte ein Gemisch von vielleicht doch CF_3NF_2 mit einer höhermolekularen Substanz ähnlichen F=Gehalts mit 2C=Atomen im Molekül vorliegen. Die N_2=Bestimmung nach Dumas bereitete insofern eine interessante Enttäuschung, als das Gas sich selbst bei heller Rotglut nicht verbrennen ließ, also sehr indifferent sein mußte, was beim CF_3NF_2, dem wohl ein sehr gesättigter Charakter zuzuschreiben war, zutreffen konnte. Es wurde nun versucht, über A=Kohle eine Fraktionierung zu erreichen. Bis auf kleine Schwankungen in den Dichtewerten war keine Trennung möglich. Chemische Trennungsversuche, die vielleicht die Zerstörung des einen Anteils bewirken konnten, schlugen fehl, beide Gase waren völlig indifferent gegen Hg, gegen H_2SO_4, selbst bei höherer Temperatur, gegen KOBr, gegen Br_2 + $SbCl_5$, mit dem eine Komplexbildung erhofft wurde. Auch organische Komplexbildner zeigten keine Einwirkung. Diese chemische Indifferenz führte aber zu einem richtigen Gedanken: daß das gesättigte CF_3NF_2 indifferent war, lag nahe; der zweite Bestandteil konnte dann aber nur ein höheres C=Fluorid sein. Der Dichte nach kam nur C_2F_6 in Betracht. Wenn bei der Fluorierung des AgCN CF_4 entstehen konnte, war auch die Existenz von C_2F_6 gegeben, das sich in die Daten der Gasdichten und der Analyse mit seinem F=Gehalt von 82,6 % gut einfügte. Sein Siedepunkt von -79^o bildete einen weiteren Beweisbaustein für die Annahme. Der Beweis für die Richtigkeit wurde auf folgende Weise erbracht: Wenn eine Trennung des Gemischs nicht möglich war, mußte durch Zerstörung des CF_3NF_2 das vermutlich noch indifferentere C_2F_6 übrig bleiben und nachweisbar sein. Die Aufspaltung des CF_3NF_2 mußte mit F_2 bei hoher Temperatur gelingen. Ein Versuch im kleinen erbrachte die Richtigkeit: Unter Feuererscheinung reagierte das Gemisch mit dem F_2. Bis 500^o trat keine Reaktion ein, erst als auf Rotglut gegangen wurde, erfolgte die Reaktion. Nun wurde die ganze Menge von ca. 2 Ltr. Gas mit F_2 bei Rotglut umgesetzt und die Reaktionsprodukte wieder kondensiert.

Das im Überschuß angewandte F_2 wurde abgepumpt, und die Gase wurden zur Entfernung eventueller Spuren SiF_4 und CO_2 mit Lauge gewaschen. Nach dem Trocknen sind in dem Gase deutlich 2 Anteile zu sehen, ein sehr tiefsiedender, in flüssiger Luft flüssiger, und ein wesentlich höhersiedender, fester. Stimmte die Annahme, dann mußte sich aus

$$CF_3NF_2 + F_2 = CF_4 + NF_3$$

gebildet haben, während das C_2F_6 unverändert geblieben sein mußte. Die Fraktionierung ergab zwei völlig unterschiedliche Anteile mit einer Siedepunktsdifferenz von 50°; der erste Lauf siedete bei ca. -125°, der zweite bei ca. -80°. Die Dichte des ersten lag bei 81,6, die des zweiten bei 137,2. Die Dichte 81,6 entspricht einem hälftigem Gemisch von CF_4 + NF_3, nur 3,6% C_2F_6 sind noch darin enthalten, der Wert 137,2 stellt nahezu reines C_2F_6 dar. Der Beweis war geglückt, die Annahme eines Gemischs von CF_3NF_2 + C_2F_6 gerechtfertigt und die Existenz des solange erstrebten CF_3NF_2 war bewiesen. Zur absoluten Sicherheit wurde noch eine Totalanalyse des CF_4-NF_3=Gemischs ausgeführt, die je 48% CF_4 und NF_3 und 4% C_2F_6 ergab.

Somit war die Zusammensetzung von Fraktion 2 völlig aufgeklärt: Sie enthielt: CF_3NO, CO_2, SiF_4, N_2O evtl. wenig COF_2, dann C_2F_6 und CF_3NF_2 .

Das CF_3NF_2 siedet bei -78°, schmilzt bei etwa -130°, ist chemisch außerordentlich indifferent und wird von Fluor erst bei ca. 600° in CF_4+NF_3 aufgespalten. Durch Funken gezündet zerknallt es nicht, was bei dem gesättigten Charakter des Gases nicht verwunderlich ist.

d]

Fraktion 3 bildete mengenmäßig den größten Anteil der Fluorierungsprodukte des AgCN. Nach sorgfältiger Fraktionierung war Fraktion 3 rein gelb gefärbt und erschien einheitlich. Wie ein Versuch im kleinen zeigte, ist dieses Gas gegen H_2O und Lauge völlig indifferent, worauf die Gesamtmenge mit 2n NaOH=Lösung gewaschen wurde. Auch tagelange Berührung mit Lauge ließ keine Einwirkung erkennen. Nach dem Trocknen zeigte ein Anteil die Gasdichte 158. Da wieder keine greifbaren Anhaltspunkte vorlagen, wurde die

Totalanalyse ausgeführt. Sie zeitigte mit ziemlicher Deutlichkeit die Summenformel $C_2N_2F_6$ oder $(CF_2{=}NF)_2$. Da dieser Verbindung ein Molgewicht von 166 entspricht, wurde nochmals sorgsam bei Unterdruck fraktioniert, und der Hauptlauf dieser Großfraktionierung zeigte nach erneuter Fraktionierung für sich allein die Dichten: 165,6, 165,4 und 166,3 bei einer Menge von 5 ccm. Von dem letzten Anteil wurde eine endgültige Totalanalyse und eine N_2=Sonderbestimmung nach Dumas angefertigt, die beide sehr genau die Summenformel $C_2N_2F_6$ erbrachten. Zunächst wurden die physikalischen Konstanten dieses sehr reinen Gases ermittelt.

a) Dampfdruck.

Der Dampfdruck wurde mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers gemessen. Die Substanz befand sich in einer doppelwandigen Ampulle mit inmitten der Substanz befindlichem zweifachen Thermoelement. Die Ampulle steckte in einer großen Dewarflasche mit einem Petrolätherbade großer Wärmekapazität, die eine gute Temperaturkonstanz gewährleistete. Die in der Kurve angegebenen Punkte wurden an 2 auf einander folgenden Tagen außer der Reihe gemessen und waren gut reproduzierbar. Der Siedepunkt liegt bei $-40,0^{\circ}$!

b) Schmelzpunkt.

Mit dem gleichen Apparat wurde die Schmelztemperatur bestimmt. Das $C_2N_2F_6$ hat die Eigenschaft, leicht glasig zu erstarren, was sich aber bei langsamem Abkühlen verhindern läßt. Es wurde so vorgegangen, daß der Schmelzpunkt zunächst roh bestimmt wurde, und daß dann die feste Substanz in ein Bad gebracht wurde, das um ca. 5° höher war als die Schmelztemperatur. Alle 15 sec. wurde dann ein Punkt der Schmelzkurve aufgenommen. Die Kurven zeigten einen ausgesprochenen Haltepunkt bei $-127,5^{\circ}$, dem Schmelzpunkt.

c) Dichten.

Zur Dichtemessung wurde ein dickwandiges Quarzpyknometer verwendet, das mit Quecksilber geeicht war und dessen Volumendifferenzen von Marke zu Marke ca. 0,01 ccm bei einem Gesamtvolumen von 1,3 ccm betrugen.

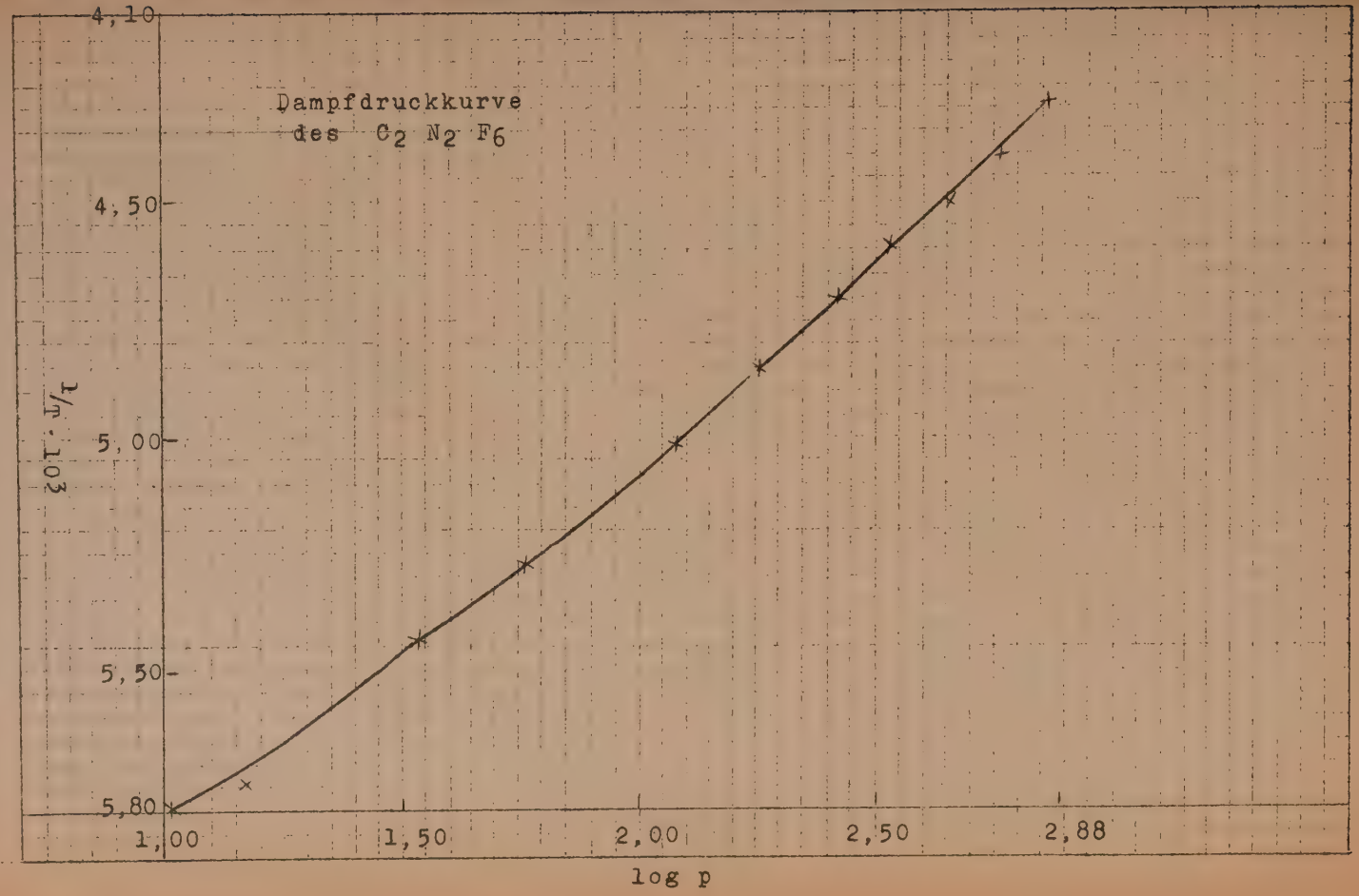
Es wurden gemessen:

Die feste Dichte (minimal) am Schm.Punkt: d = 2,008
Die flüssige Dichte am Schm.Punkt: d = 1,858
Die flüssige Dichte am Siedepunkt: d = 1,597

Um einen Einblick in das chemische Verhalten und die Konstitution des neuen Gases zu erhalten, wurde eine Anzahl Versuche angestellt, deren Ergebnis kurz geschildert sei: Elementares Br_2 wirkt nicht ein, selbst bei Sonnenbestrahlung und Erwärmung nicht. Konzentrierte H_2SO_4 bewirkt weder in der Kälte noch in der Hitze einen Umsatz. Gegen wässrige, konzentrierte HCl ist das Gas undifferent, im Bombenrohr mit trockenem HCl=Gas wird es bei 300° langsam unter Bildung von NH_4F und NH_4Cl zerlegt, das Bombenrohr ist angeätzt. Gasförmiges NH_3 im Bombenrohr führt zur Abspaltung eines F=Atoms unter Bildung von NH_4F. Die Gasmenge ist fast unverändert, die Dichte hat um 19 Einheiten abgenommen, das neue Gas ist flüssig farblos. Ebenso wirkt Hg; durch tagelanges Schütteln in der Kälte wird ein F=Atom abgespalten, bis die Dichte des Gases 147 beträgt. Dann findet in der Kälte kein Angriff des Hg mehr statt. Erhitzen mit Hg auf 100° führt zur Abspaltung von weiterem F ohne Abspaltung von N_2, Erhitzen mit Hg auf 300° im Bombenrohr führt zur völligen Aufspaltung des Gases unter Bildung von HgF und N_2. 25%ige HJ bewirkte weder in der Kälte noch in der Hitze eine Einwirkung. Mit Piperidin bildet sich eine feste Anlagerungsverbindung, mit Anilin findet eine ähnliche Reaktion nicht statt. Gegen Glas ist das Gas in der Kälte völlig beständig, in der Hitze bilden sich SiF_4, CO_2 und N_2. Thermische Beanspruchung des Gases in indifferentem Gefäßmaterial führt zur Bildung von CF_4, C_2F_6 und N_2. Ein Hydrierungsversuch mit Pd nach Skita mit einer allerdings sehr primitiven Anordnung ergab, daß H_2 verbraucht war und das Reaktionsprodukt grünlich gefärbt war bei etwas gesteigerter Dichte, ein Versuch, der mit vollkommeneren Mitteln wiederholt werden muß. Durch Funken gezündet zerknallt das Gas brisant ohne C=Abscheidung.

e]

Die Untersuchung von Fraktion 4 bewegte sich in den gleichen Bahnen, wie die von 3. Auch Fraktion 4


Dampfdruckkurve
des $C_2 N_2 F_6$
4,10
4,50
5,00
5,50
5,80
1/T · 10³
1,00
1,50
2,00
2,50
2,88
log p

hatte ursprünglich eine grüne Farbe, die sich bei öfterem Fraktionieren aber auch als Mischfarbe von blau und gelb herausstellte. Bei den allerersten Dichtebestimmungen war Fraktion 4 gasförmig leicht braun gefärbt, was eine Verunreinigung durch NO_2 vermuten ließ. Nachdem ein Vorversuch erwiesen hatte, daß das Gas der Fraktion 4 indifferent gegen H_2O und Lauge war, wurde die gesamte Menge mit Lauge gewaschen und nach dem Trocknen in üblicher Weise fraktioniert. Die Waschlauge enthielt NO_3', nach dem Waschen war das Gas farblos im Gaszustande, gelb im flüssigen. Die der Fraktionierung parallel laufenden Dichtebestimmungen lieferten Werte, die eng um 205 herumlagen. Als nach häufigem Fraktionieren und nach Beseitigung unreiner Vor= und Nachläufe ein konstant siedender Mittellauf mit der gleichbleibenden Dichte erhalten war, wurde wieder die Totalanalyse und die Einzelbestimmung des N_2 vorgenommen. Die Analysen führen genau zu der Summenformel $C_2N_2F_8$, die ein Molgewicht von 204 verlangt. Da das Gas also hinreichend rein war, wurden sogleich die physikalischen Konstanten gemessen.

a) Dampfdruck.

Zu dieser Messung fand der gleiche Apparat Verwendung, wie er beim $C_2N_2F_6$ benutzt wurde. Die Messungen gestalteten sich bei dieser Substanz wegen des hohen Siedepunktes besonders einfach. Der Siedepunkt wurde bei $-2,2^0$ ermittelt.

b) Schmelzpunkt.

Das $C_2N_2F_8$ erstarrt glasig und besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Taut man die in flüssiger Luft eingefrorene Substanz langsam auf, wird sie erst sirupös, allmählich nimmt die Dickflüssigkeit ab und schließlich wird die Flüssigkeit leicht beweglich. Trotz sorgfältigsten, langsamsten Abkühlens war eine Kristallisation nicht zu erreichen, was bei der Größe des Moleküls und der dadurch bedingten Schwierigkeit einer geordneten räumlichen Anordnung nicht zu verwundern ist.

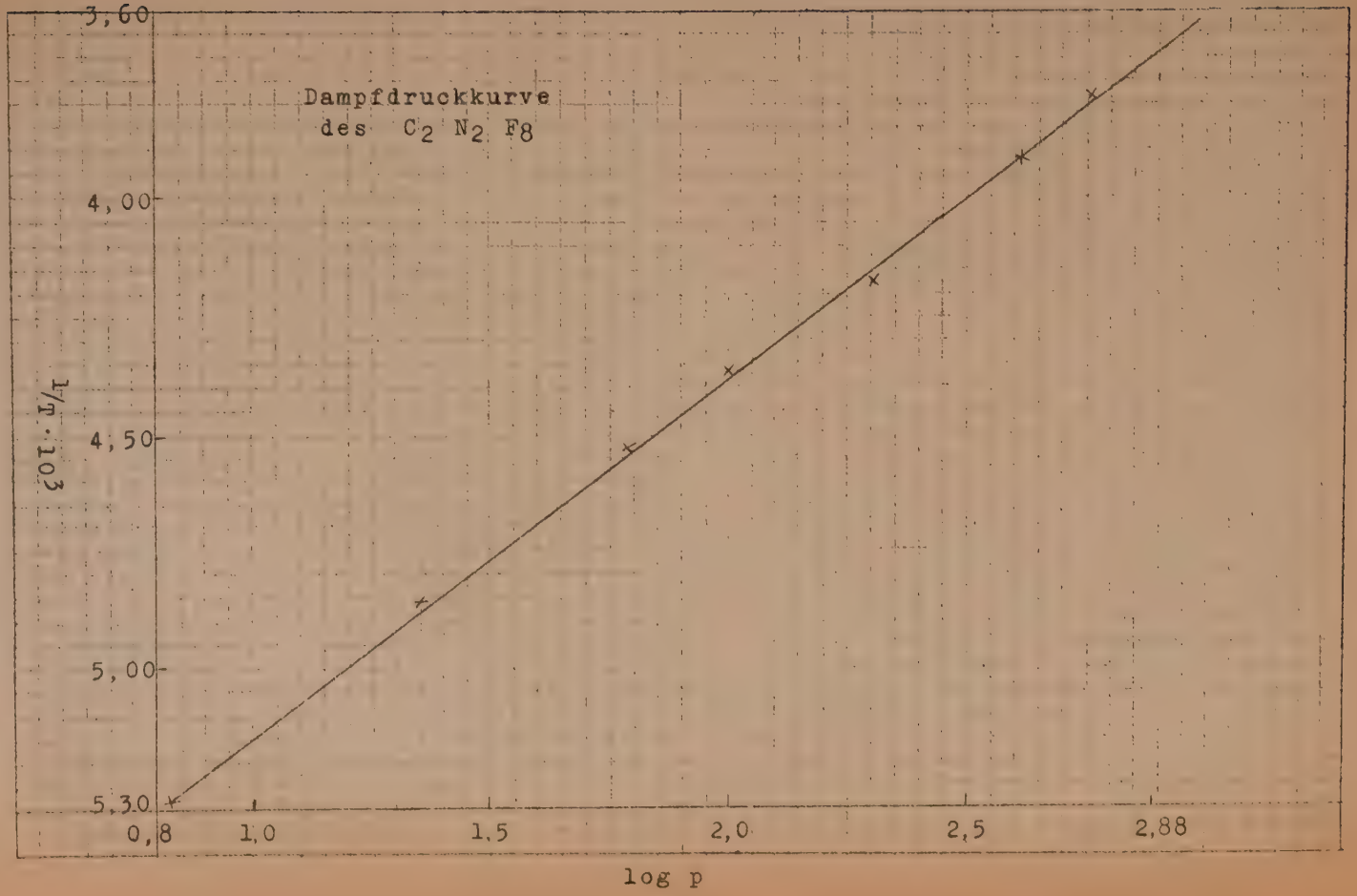
c) Dichten.

Die Ermittlung dieser Konstanten erfolgte in der gleichen Weise wie beim $C_2N_2F_6$.

Die flüssige Dichte am Siedepunkt beträgt: d = 1,608
Die flüssige Dichte bei -100° beträgt: d = 1,878.
Die chemischen Eigenschaften dieses neuen Gases wurden durch einige Reaktionsversuche näher kennen gelernt. Gegen Glas ist das Gas indifferent. Ebenso ist es gegen H_2O und Laugen beständig. Eine Addition von Br_2 findet nicht statt. Mit Hg in der Kälte geschüttelt spaltet das Gas, ebenso wie das $C_2N_2F_6$, ein Atom F ab, nach Beendigung der Reaktion zeigt das volumenmäßig völlig erhaltene Gas die Dichte 184,6. Der Versuch einer Totalanalyse dieses Gases scheiterte, da das Gas am erhitzten Na brisant zerknallte und die Apparatur zertrümmerte, ein Vorgang, der noch nie beobachtet worden war, und der Veranlassung gab, alle neuen Substanzen durch Funken zu zünden und ihre explosiven Eigenschaften kennen zu lernen. 7 ccm gasförmiges $C_2N_2F_8$ wurden durch Funken gezündet. Es erfolgte eine äußerst heftige Explosion ohne C=Abscheidung. Im Gemisch mit 2 Volumina H_2 zerknallte es bei Zündung unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung weißer Dämpfe von vermutlich NH_4F. Mit Anilin und Piperidin bildeten sich feste Anlagerungsverbindungen.

f]

Die von allen Rohgasen aus Kältbädern von -60° abgetrennten hochsiedenden Bestandteile, die Öle, wurden nun untersucht. Wie bereits informierende Dichtebestimmungen ergeben hatten, bildeten diese Anteile nichts Einheitliches, sondern waren ein Gemisch von Polymeren oder nach einem einfachen Schema aufgebauten Homologen. Da eine Vielzahl von Substanzen vorzuliegen schien und die Menge nicht sehr reichlich war, mußte auf eine Reinfraktionierung einzelner Bestandteile, die zweifellos auch erhebliche Schwierigkeiten gemacht hätte, verzichtet werden, und es wurden nur Serienanalysen von in Dichte und Siedepunkt aufeinanderfolgenden Anteilen ausgeführt. Die Öle waren in Glas aufgehoben worden und hatten dieses bei monatelangem Liegen angegriffen, wobei SiF_4, NO_2, sowie CO_2 gebildet worden waren. Wie der Vorversuch ergab, sind die Öle beständig gegen H_2O und Laugen und so konnten diese Verunreinigungen


Dampfdruckkurve
des $C_2 N_2 F_8$
3,60
4,00
4,50
5,00
5,30
$1/T \cdot 10^3$
0,8
1,0
1,5
2,0
2,5
2,88
log p

herausgewaschen werden. Das Trocknen der Öle ging so vor sich, daß sie gasförmig bei Unterdruck mehrmals durch ein langes $CaCl_2$=Rohr gezogen wurden. Dann wurden die Öle bei Unterdruck langsam fraktioniert und dann mengenmäßig in 3 Teile geteilt. Die Werte der Serien=Dichtebestimmungen mit den zugehörigen Dampfdrucken bei 20° finden sich in folgender Tabelle:

Teil 1		Teil 2		Teil 3	
M.G.	p mm	M.G.	p mm	M.G.	p mm
181	740	240	410	301	123
196	630	252	321	314	100
220	490	263	170	318	76
				331	70
				350	62
				386	49

Nun wurden 3 Anteile mit verschiedenen Dichten herausgegriffen und total analysiert.

Atomverhältnisse.

M.G.	N	C	F
196	1	1,2	4,1
270	1	1,3	3,7
386	1	1,3	3,4

Die Öle bilden also ein Gemisch von Polymeren der Zusammensetzung $(CNF_3)_x$ und $(CNF_4)_x$.

Die spezifischen Gewichte der Öle, wieder im Quarzpyknometer bei 19° gemessen liegen für

Teil 1 bei : d = 1,542

Teil 3 bei : d = 1,686.

Die chemischen Eigenschaften wurden nicht näher untersucht; die Beständigkeit gegen H_2O und Lauge wurde schon erwähnt, Hg wurde angegriffen; auch die Öle erstarren glasig und sind nie kristallisiert zu erhalten gewesen. Ein durch das Öl geschickter Funke bewirkte sehr heftige Explosionen kleinster Mengen.

4)

Der Grund, daß in keiner Fraktion der flüchtigen Produkte der Fluorierung des AgCN das CNF gefunden wurde und auch kaum darin enthalten ist, liegt darin, daß bei der hohen F_2=Konzentration im Reaktionsraum ein primär entstandenes CNF wohl sofort weiter fluo-

riert wird und die eben beschriebenen Substanzen liefert. Außerdem war zu beweisen, daß das interessante CF_3NO seine Entstehung nur dem O_2-Gehalt des F_2 verdankt. Um beide Fragen zu klären, wurde also eine Fluorierung von AgCN bei Unterdruck mit O_2-freiem vorgenommen. Das in einer Falle kondensierte F_2 wurde bei einem Druck von ca. 25 mm durch ein in flüssiger Luft steckendes Glimmentladungsrohr, in dem sich der im F_2 enthaltene O_2 zu O_2F_2 umsetzt und sofort ausgefroren wird, und dann durch ein Quarzrohr über ein Platinschiffchen mit AgCN gezogen. Am Ende des Quarzrohres befand sich eine in flüssiger Luft gekühlte Falle, dahinter die Pumpe. Trotz des geringen Druckes reagierte das AgCN sofort unter starker Wärmetönung mit dem F_2. Das Ergebnis war, daß die Fluorierungsprodukte nur gelb gefärbt waren, ein Beweis, daß nur der O_2-Gehalt des elektrolytisch erzeugten F_2 für die Bildung des blauen CF_3NO verantwortlich war. Weiterhin fanden sich in den Gasen keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein des CNF, ein Beweis, daß selbst bei 25 mm Druck die F_2-Konzentration zu hoch ist um eine Weiterfluorierung zu verhindern.
5)

Der Rückstand der Fluorierung des AgCN zeigte beim Ausbringen aus dem Reaktionsturm ein braunschwarzes Aussehen und entwickelte bei Berührung mit H_2O lebhaft O_2 und deutlich nachweisbar O_3. Diese eigenartige Erscheinung wurde in einer besonderen Arbeit[1] untersucht, und das Ergebnis war die Entdekkung eines AgF_2. Diese Substanz erwies sich als brauchbares Fluorierungsmittel und es war interessant, AgF_2 auf Substanzen mit C-N-Bindungen einwirken zu lassen, um vielleicht auf diese Weise zum CNF zu gelangen. Eine Umsetzung mit $(CN)_2$ ergab schon bei 50 mm $(CN)_2$-Druck eine lebhafte Reaktion, die sich durch Erwärmung und Gelbfärbung des vorher tiefbraunen AgF_2 äußerte. Die Reaktionsprodukte, die nur auf ihren Gehalt an CNF und sonst nicht weiter untersucht wurden, sahen gelblich aus, waren recht hochsiedend und enthielten sogar gelbes Öl. CNF war nicht vorhanden; den Dichten und dem äußeren Ein-

1) Ruff u. Giese, Z. f. anorg. Chem. 219 II, S. 143.

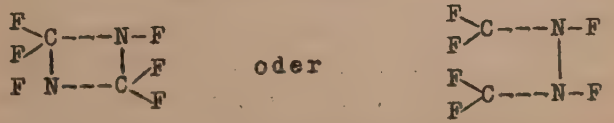
druck nach schienen die Gase die gleichen zu sein, wie bei der Fluorierung des AgCN.

Ein Versuch einer Umsetzung des neuen AgF_2 mit AgCN führte schon beim Mischen beider Salze bei Zimmertemperatur zu einer lebhaften Reaktion unter Verpuffung und auftreten stechend riechender Gase. Die Reaktion ist vorläufig noch nicht näher untersucht, jedenfalls ist das AgF_2 zur Darstellung von CNF=Verbindungen durchaus geeignet.

C.

Wie ist nun der Reaktionsmechanismus und die Entstehung so komplizierter Moleküle aus so einfachen Ausgangsstoffen zu erklären ? Das nächstliegende ist die Annahme, daß sich ein Molekül F_2 mit einem MolekülAgCN unter Bildung von AgF und Abspaltung von CNF verbindet, und daß der weitere Reaktionsverlauf in einer Fluorierung des CNF mit allen Möglichkeiten, wie völliger Aufspaltung zu $CF_4 + N_2$, unvollständiger Besetzung der mehrfachen Bindungen, Polymerisation dieser ungesättigten Moleküle zu 2er=Ketten oder 2er=Ringen oder Zerfall in $C_2F_6 + N_2$ und schließlich völliger Absättigung der mehrfachen Bindungen zum CF_3NF_2 besteht. Die Bildung von CF_3NO , CO_2 und N_2O ist durch den O_2=Gehalt des F_2 bedingt und nur durch Nebenreaktionen undurchsichtiger Art erklärlich, gehört jedenfalls nicht in die große Linie der Fluorierung des CNF, ebenso wie die Bildung des AgF_2 damit nichts zu tun hat. Das CNF und sein erstes Fluorierungsprodukt, das $(CF_2=NF)_1$ wurden nicht erhalten. Letzteres trat in dimerer Form in erheblicher Menge auf. War dieser Vorgang eine Polymerisation in Kettenform mit Doppelbindung wie etwa $F_2C=N-CF_2-NF_2$, $F_3C-N=CF-NF_2$ oder $F_3C-N=N-CF_3$, wofür ja das Auftreten der hochmolekularen Öle spricht, oder die Rettung eines unbeständigen Moleküls vor dem Zerfall in die ringförmige Anordnung mit einfachen Bindungen ?

Ringformeln.



Eine Rechtfertigung der Kettenformel mit der N=N=

Bindung würde der durch Zündung herbeigeführte explosive Selbstzerfall bilden. Für die offene Form des $C_2N_2F_6$ mit einer Doppelbindung spricht weiter die Existenz des $C_2N_2F_8$, das durch Absättigung dieser Doppelbindung mit Fluor nur noch in offener Form und nicht mehr als Ring zu konstituieren ist: $F_3C-NF-CF_2-NF_2$ oder $F_3C-NF-NF-CF_3$. Mit keiner Formel in Einklang zu bringen ist die Tatsache, daß beide Substanzen ein irgendwie bevorzugtes leichter bewegliches und abspaltbares F=Atom besitzen.

Für die Konstitution der Öle dürfte wohl die Annahme langer Ketten wie z.B.:

$$F_3C-NF-CF_2-NF-CF_2-NF-CF_2-NF_2$$

mit einfachen Bindungen, einem Molgewicht von 370 und einem Atomverhältnis 1:1:3,5 oder

$$F_2C=N-CF_2-NF-CF_2-NF_2$$

mit einer Doppelbindung einem Molgewicht von 249 und einem Atomverhältnis von 1:1:3 das richtige sein, wofür auch die gefundenen Molgewichte und die Analysendaten sprechen.

D.

Die Aufgabe der Darstellung von C-N-F-Verbindungen ist gelöst worden. Der Verlauf der Fluorierung des AgCN und die dabei auftretenden Verbindungen wurden beschrieben. Neu sind die Verbindungen: $CF_3-N=O$, CF_3-NF_2, $C_2N_2F_6$ $C_2N_2F_8$ und ein noch nicht getrenntes Gemisch hochsiedender Substanzen der angenäherten Summenformel $(CNF_{3,5})_x$. Der Rückstand der Fluorierung wurde als neues Silberfluorid AgF_2 gekennzeichnet.

Die Erschließung des Gebietes der Fluor-Cyane eröffnet ein weites Arbeitsgebiet. Es bleibt vorerst die Konstitution der Verbindungen $C_2N_2F_6$ und $C_2N_2F_8$ zu klären, was Licht in den vorläufig dunklen Reaktionsmechanismus der Fluorierung des AgCN werfen wird. Die Reindarstellung des einfachsten Fluor-Cyans, des CNF, steht noch aus. Vergleiche zu den Produkten der Fluorierung anderer Cyanide werden Anhaltspunkte für die Konstitution der Cyanide und die der Blausäure überhaupt liefern.

Anhang

Zahlenbelege

E. a)
Analysenzahlen

1) Fraktion I : CF_4 (Seite 10)
Einwaage: 309,0 mg Gas mit der Dichte 87,7
Gef.: 264,3 mg F_2 und 43,6 mg C
Ber.: 266,8 mg F_2 " 42,2 mg C

2) Fraktion II: Blaues Gas, CF_3NO (Seite 13)
Einwaage: 296,0 mg Gas mit der Dichte 101,6
Gef.: 171,7 mg F_2 und 32,5 mg C
Ber.: 170,5 mg F_2 " 35,9 mg C

3) Fraktion II: C_2F_6 - CF_3NF_2 = Gemisch (Seite 14)
Einwaage: 302,2 mg Gas mit der Dichte 127,6
Gef.: 238,6 F_2, 44,7 mg C, 14,5 mg N_2
Die Dichte 127,6 entspricht einem Gemisch von 38,8% C_2F_6 + 61,2% CF_3NF_2. Der darauf berechnete F_2-Wert ergibt für obige Einwaage: 242,3 mg F_2.

4) Fraktion II: CF_4 - NF_3=Gemisch (Seite 16)
Einwaage: 309,0 mg Gas mit der Dichte 81,6
(3,6% C_2F_6 und je 48,2% CF_4 und NF_3)
Gef.: 255,7 mg F_2, 24,95 mg C, 25,96 mg N_2
Ber.: 266,7 mg F_2, 21,1 mg C, 26,3 mg N_2

5) Fraktion III: $C_2N_2F_6$ (Seite 17)
Einwaage: 357,6 mg Gas mit der Dichte 166,2
Gef.: 247,4 mg F_2, 51,8 mg C
Ber.: 245,8 mg F_2, 51,6 mg C
Bei der N_2=Sonderbestimmung nach Dumas:
Verbrannt: 64,2 mg Gas.
Gef.: 8,33 cm^3 N_2 bei p = 759 mm und T = 14,0°C = 7,93 cm^3 normal; ber.: 8,66 cm^3
Verbrannt: 133, mg Gas.
Gef.: 19,38 cm^3 N_2 bei p = 755 mm und T = 22,8°C = 17,77 cm^3 normal; ber.: 17,98.

6) Fraktion IV: $C_2N_2F_8$ (Seite 19)
Einwaage: 244,2 mg Gas mit der Dichte 205
Gef.: 184,2 mg F_2 und 27,6 mg C
Ber.: 182,4 mg F_2 " 28,7 mg C
Bei der N_2=Sonderbestimmung nach Dumas:

Verbrannt: 165,0 mg Gas.
Gef.: 19,8 cm^3 N_2 bei p = 750 mm und T = 23,8°C
= 17,95 cm^3 normal; ber.: 18,1 cm^3
Verbrannt: 174,5 mg Gas.
Gef.: 22,0 cm^3 N_2 bei p = 749 mm und T = 24,0°C
= 19,8 cm^3 normal; ber.: 19,2 cm^3

7) Die Öle. (Seite 20)
Anteil I. Dichte 196 Einwaage: 381,2 mg
Gef.: 271,7 mg F_2; 48,6 mg N_2 47,1 mg C
Atomverhältnisse: 14,3 : 3,47 : 3,94 =
4,1 : 1 : 1,2
Anteil II. Dichte 270 Einwaage: 336,3 mg
Gef.: 226,4 mg F_2; 45,0 mg N_2 51,4 mg C
Atomverhältnisse: 11,9 : 3,21 : 4,27 =
3,7 : 1 : 1,3
Anteil III. Dichte 386 Einwaage: 381,9 mg
Gef.: 251,0 mg F_2; 54,1 mg N_2 61,0 mg C
Atomverhältnisse: 13,2 : 3,86 : 5,07 =
3,4 : 1 : 1,3 .

b)
Dampfdruckmessungen

$C_2N_2F_6$

T°C	p_{mm}
-99,4	14,9
-89,2	34,7
-83,9	58,7
-74,0	125,6
-67,3	179,8
-61,0	259,5
-55,6	347,3
-51,2	458,3
-45,9	587,0
-40,5	741,2

$C_2N_2F_8$

T°C	p_{mm}
-95,5	1,6
-83,3	6,8
-67,2	22,4
-52,0	61,3
-43,8	101,0
-32,3	195,4
-17,1	409,5
- 8,3	569,5

L e b e n s l a u f .

Am 12. Dezember 1910 wurde ich in Breslau als erstes und einziges Kind des in Deutsch-Eylau stehenden aktiven Hauptmanns und Kompagniechefs Bernhard G i e s e geboren. Am 28. Augst 1914 fiel mein Vater bei Tannenberg, meine Mutter zog mit mir zu ihren Eltern nach Breslau, wo ich 1917 auf die Vorschule von Zawadsky kam. Ostern 1921 wurde ich in die Quinta des Humanistischen König-Wilhelm-Gymnasium versetzt, das ich 1929 mit dem Abitur verließ. Nach 6 Semestern Chemiestudium an der Technischen Hochschule zu Breslau begann ich im April 1932 meine Diplomarbeit bei Herrn Professor Ruff und legte im Februar 1933 meine Diplom-Hauptprüfung ab. Seit März 1933 bin ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt, seit Oktober 1933 als außerplanmäßiger Assistent.

Druck: H. Guè, Braunschweig, Rebenstr. 29